

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 11 日 (11.10.2001)

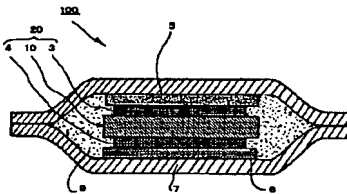
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/75991 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 2/16 (74) 代理人: 弁理士 内藤照雄 (NAITO, Teruo); 〒107-6029 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 29階 信栄特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02179
- (22) 国際出願日: 2001 年 3 月 19 日 (19.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-97744 2000 年 3 月 31 日 (31.03.2000) JP
特願2000-350580 2000 年 11 月 17 日 (17.11.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 中川裕江 (NAK-AGAWA, Hiroe) [JP/JP], 井土秀一 (IZUCHI, Syuichi) [JP/JP], 紀氏隆明 (KISHI, Takaaki) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府高槻市古曽部町二丁目3番21号 株式会社 ユアサコーポレーション内 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BATTERY-USE SEPARATOR, BATTERY-USE POWER GENERATING ELEMENT AND BATTERY

WO 01/75991 A1 (54) 発明の名称: 電池用セパレータ、電池用発電要素および電池



(57) Abstract: A battery-use separator and a battery-use power generating element, capable of producing a battery provided with excellent battery characteristics and a high liquid leak preventing ability, and a battery provided with excellent battery characteristics and a high liquid leak preventing ability. A lithium secondary battery-use separator (10) comprises a crosslinking material layer formed on a porous material, and has a gas permeability. A lithium secondary battery-use power generating element (20) comprises at least the lithium secondary battery-use separator (10), and anode (3) and a cathode (4). A lithium secondary battery (100) comprises at least the separator (10), the anode (3), the cathode (4) and an electrolyte (8) containing an electrolyte salt.

/続葉有/



(57) 要約:

優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池を作製可能な電池用セパレータおよび電池用発電要素、並びに、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池を提供する。

即ち、リチウム二次電池用セパレータ 10 は、多孔性材料に架橋体層が形成されてなり、かつ透気性を有する。また、リチウム二次電池用発電要素 20 は、リチウム二次電池用セパレータ 10 と、正極 3 と、負極 4 とから少なくとも構成される。さらに、リチウム二次電池 100 は、リチウム二次電池用セパレータ 10 と、正極 3 と、負極 4 と、電解質塩を含有する電解液 8 とから少なくとも構成される。

明 細 書

電池用セパレータ、電池用発電要素および電池

<技術分野>

本発明は電池用セパレータ、電池用発電要素および電池に関し、特に、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池用セパレータ、電池用発電要素および電池に関するものである。

<背景技術>

リチウム二次電池は、近年、携帯電話、PHS（簡易携帯電話）、小型パーソナルコンピュータなどの携帯機器類用電源、電力貯蔵用電源、電気自動車用電源として注目されており、特に前記携帯機器類の小型軽量化が進むにつれて、リチウム二次電池に対しても小型軽量化の要求が高まっている。

一般に、正極、負極、セパレータおよび電解液から構成されるリチウム二次電池の外装材は、肉厚の金属となっており、このように外装材に高い強度を付与することによって、電解液の外装材から漏れ、すなわち液漏れを防止しているが、前記要求に従って、外装材の薄型化や軽量化を図ろうとすると、液漏れが発生しやすくなるという問題が生じる。

液漏れを抑える方法としては、電解液に架橋性モノマーを含有させた後に架橋反応を行うことによって、ゼリー状に固化したゲル電解質を生成させ、このように電解液が固体化した固体電解質を、単体もしくは基材と組み合わせて、セパレータとして使用する方法が知られている。

しかしながら、このようにゲル電解質とした場合は、イオンはゲル中を移動することになり、イオンの移動速度は、電解液中での移動速度と比較して非常に遅くなるので、電池の内部抵抗の増大、高率放電容量の低下が生じやすく、電池の電池特性は不十分である。

また、ゲル電解質は強度が弱く、単独でセパレータとして用いた場合には、ショートが起こりやすいという問題もある。

液漏れを抑える別の方法としては、ポリフッ化ビニリデン（以下PVdFと略す）等の電解液に膨潤するポリマーの微孔膜、または基材上に前記微孔膜を形成したものを、セパレータとして用いる試みが知られている。しかしながら、PVdFなどの膨潤性のポリマーは、電解液への溶解が起こりやすいので、特に80℃以上の高温下においては溶解が顕著である。このため、高温での電極間のショートを引き起こしやすいという問題がある。

さらに、電解液に膨潤するポリマーは電解液を吸収するので、電解液の必要量は増加し、加圧された場合には、むしろ液漏れ量が増大する傾向にある。

本発明は、前記目的に鑑みてなされたものであり、その目的は、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池を作製可能な電池用セパレータおよび電池用発電要素、並びに、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池を提供する。

<発明の開示>

前述した目的を達成するために、本発明者らは鋭意検討の結果、特定の構造を有する電池用セパレータを用いることにより、驚くべきことに、優れた電池特性および高い液漏れ防止能を兼ね備える電池が得られることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明の技術的構成およびその作用効果は以下の通りである。ただし、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の正否は、本発明を制限するものではない。

すなわち、請求の範囲第1項に係る電池用セパレータは、多孔性材料に架橋体層が形成されてなり、かつ透気性を有する電池用セパレータである。

このような構成によれば、電池用セパレータが少なくとも透気性を有するように、多孔性材料に架橋体層が設けられているので、電池とした場合に、電解液中のイオンがセパレータの微孔内を通過して充放電が可能であるだけでなく、電解液に対してセパレータが高い濡れ性を示すので、電解液をセパレータに吸収させやすくすることができる。よって、請求の範囲第1項に係る電池用セパレータを用いて電池を作製すれば、電解液の量を抑えることができ、高い液漏れ防止能を

有する電池を作製できる。また電解液がセパレータの微孔内部にまで吸収されるので、イオンの通過経路を確保でき、優れた電池特性を有する電池を作製できる。

請求の範囲第2項に係る電池用セパレータは、前記架橋体層の少なくとも一部が、前記多孔性材料の表面に開口した孔の入り口から入り込むように、かつ前記孔から多孔性材料内部への気体の侵入を許容するように形成されたことを特徴としている。

このような構成によれば、電池とした場合に電解液に対して高い濡れ性を有し、かつ電解液の侵入を許容する微孔が、セパレータの少なくとも表面近傍に形成されるので、前記微孔の毛管吸収作用によって電解液を極めて吸収しやすいセパレータとすることができる。

すなわち、前記構成のセパレータは、架橋体層を濡れ層として利用しており、架橋体が一旦電解液を吸収することによって、前記架橋体材料自体の濡れ性ではなく、吸収された電解液による強い濡れ性を有するようになる。(この電解液による強い濡れ性は、前記微孔の内面が、実質、電解液とほぼ同じ表面張力となることによるものだと考えられる。)

よって、請求の範囲第2項に係る電池用セパレータを用いて電池を作製すれば、電解液の量を抑えることができ、特に、高い液漏れ防止能を有する電池を作製できる。また電解液がセパレータの微孔内部にまで確実に吸収されるので、イオンの通過経路を確実に確保でき、特に、優れた電池特性を有する電池を作製できる。

請求の範囲第3項に係る電池用セパレータは、前記多孔性材料の孔の平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であることを特徴としている。

このように、多孔性材料の孔の平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であることにより、電池とした場合に、正極と負極との間の電気抵抗を抑えることができ、優れた電池特性を確実に付与できる。

また、多孔性材料の孔の平均孔径が $5\mu\text{m}$ 以下であることにより、電池とした

場合に、正極と負極とが接触しにくいので、電極間のショートを実に防止できる。

請求の範囲第4項に係る電池用セパレータは、前記架橋体層が、分子量が170～50,000の範囲である架橋性モノマーを用いて形成されたことを特徴としている。

このように、架橋体層が、分子量が170以上の架橋性モノマーを用いて形成されており、架橋体の架橋密度が高すぎないので、電池とした場合に、電解液を架橋体層に確実に吸収させることができる。よって、電解液に対するセパレータの濡れ性を向上できる。

また、架橋体層が、分子量が50,000以下の架橋性モノマーを用いて形成されており、架橋性モノマーの粘度が高すぎないので、架橋性モノマーを多孔性材料の内部に確実に浸み込ませて架橋反応を起こすことができる。よって、架橋体層が多孔性材料の内部に確実に形成されることによって、電解液をセパレータ内部に確実に吸収できるセパレータとすることができる。

よって、請求の範囲第4項に係る電池用セパレータによれば、電池に優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを確実に付与できる。

なお、前記架橋体層は、前記架橋性モノマーが重合することによって、ポリマーの骨格が架橋されてなるので、高温や温度変化の繰返しに対する耐久性に優れるとともに、長期に渡り、前記架橋体層の構造を安定して維持することができる。

また、本発明者らは、前記架橋性モノマーとして、不飽和結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマーおよびイソシアネート基を有するモノマーの少なくとも一種を使用し、公知の架橋方法によって、架橋層を形成しても、前記目的を達成できることを見出した。よって、請求の範囲第5項に係る電池用セパレータは、前記架橋性モノマーが、不飽和結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマーおよびイソシアネート基を有するモノマーの少なくとも一種であることを特徴とする。

請求の範囲第6項に係る電池用セパレータは、前記多孔性材料が、ポリオレフィンの主成分とすることを特徴としている。ポリオレフィン、電解質の溶剤に対して高い耐性を示すので、特に、電池に耐久性を付与できる。また、ポリオレフィン類を主成分とする多孔性材料の孔は、高温下で収縮しやすく、電池が高温となった時に、電気遮断効果が確実に発現されるので、特に、電池の安全性を向上できる。

請求の範囲第7項に係る電池用セパレータは、前記架橋体層が、多孔性であることを特徴としている。このような電池用セパレータに電解液を含浸した場合、前記セパレータ中の電解液は、前記架橋体層の架橋体を膨潤させることによってゲル状のポリマー中に拘束された電解液と、多孔性材料および前記架橋体層の微細孔内に存在する遊離の液体状電解液として、ミクロに混在する状態となる。よって、例えば、この電池用セパレータを使用してリチウム二次電池とすれば、充放電時における実際のリチウムイオンの移動度は、遊離の液体状電解液中のリチウムイオンが支配することになるので、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することができ、電池に極めて優れた電池特性を付与できる。

また、一般に、充放電時にはカチオンとアニオンの移動度の差により濃度勾配が発生する。そのため、微細孔の存在しない均一なゲル状のポリマー電解質を、例えばリチウム二次電池に適用すると、前記濃度勾配に起因して、前記ポリマー電解質中に浸透流動が起こり、この結果発生する電解液の偏在は、リチウム二次電池のサイクル寿命の劣化の原因となる。しかしながら、請求の範囲第7項に係る電池用セパレータは、前記セパレータを構成する多孔性材料と前記架橋体層とが、共に微細孔（多孔構造）を有しており、前述したように、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液は架橋体に拘束されず、偏在した電解液の緩和がスムーズに起こるので、長寿命で安定した電池性能を得ることができる。

請求の範囲第8項に係る電池用セパレータは、前記電池用セパレータの透気度が、前記多孔性材料の透気度に対して1.7倍以下であることを特徴としている

。このような構成によれば、前記架橋体層は、多孔性材料の表面に開孔した孔を閉塞することなく形成されているか、もしくは、架橋体層が非常に高い透気性を有していることになる。よって、このような電池用セパレータを使用して電池とすれば、大部分の電解液は、前記架橋体層に拘束されない状態で存在しており、セパレータ中のスムーズなイオンの通過が実現できることから、正極と負極との間の電気抵抗を低い状態に保つことができ、電池に極めて優れた電池特性を付与できる。

請求の範囲第 9 項に係る電池用発電要素は、本発明に係る電池用セパレータと、正極と、負極とから少なくとも構成されている。

本発明に係る電池用セパレータは、前述の作用効果を奏するセパレータであるので、このような構成の電池用発電要素に、電解液を注液することによって、高い液漏れ防止能と優れた電池特性とを兼ね備える電池を作製できる。

請求の範囲第 10 項に係る電池は、本発明に係る電池用セパレータと、正極と、負極と、電解質塩を含有する電解液とから少なくとも構成される。本発明に係る電池用セパレータは、前述の作用効果を奏するセパレータであるので、高い液漏れ防止能と優れた電池特性とを兼ね備える電池とすることができる。

請求の範囲第 11 項に係る電池は、金属樹脂複合材料を外装材とすることを特徴としている。金属樹脂複合材料は、金属よりも軽く、また、薄型形状に容易に成形できるので、電池の小型軽量化が可能である。

請求の範囲第 12 項に係る電池は、前記電解質塩が、 LiBF_4 であることを特徴としている。 LiBF_4 は、他の含フッ素系リチウム塩と比較して、電解中に存在する水分との反応性が低いので、電極や外装材の腐食を引き起こすフッ酸発生の程度が少ない。よって、特に、耐久性に優れた電池とできる。

請求の範囲第 13 項に係る電池は、前記電解液が、溶剤として γ-ブチロラク

トンを含有し、前記 γ -ブチロラク톤の前記溶剤に対する含有率が、30重量%以上であることを特徴としている。特に、電解質として LiBF_4 を採用した場合に、 γ -ブチロラク톤含有率30重量%以上の溶剤を使用して電解液とすることによって、高率放電容量に優れた電池とできる。

請求の範囲第14項に係る電池は、前記電解質塩の前記電解液に対する濃度が、1モル/リットル～5モル/リットルであることを特徴としている。

このように、電解質塩の前記電解液に対する濃度が、1モル/リットル以上であり、イオン伝導度を確実に確保できる量のイオン源が存在するので、特に、電池特性に優れた電池とできる。

また、電解質塩の前記電解液に対する濃度が、5モル/リットル以下であり、低温においても電解質塩が析出しにくいので、特に、高い低温特性を有する電池とできる。

<図面の簡単な説明>

第1図は、実施例1のリチウム二次電池の模式断面図である。

なお、図中の符号、3は正極、4は負極、7は外装材、8は電解液、10はリチウム二次電池用セパレータ（電池用セパレータ）、20はリチウム二次電池用発電要素（電池用発電要素）、100はリチウム二次電池（電池）である。

<発明を実施するための最良の形態>

以下に、本発明の実施の形態をリチウム二次電池を例に挙げて説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではない。

本発明に係る電池用セパレータは、多孔性材料に架橋体層が形成されてなり、かつ透気性を有している。多孔性材料に架橋体層を形成する際、少なくとも透気性を有するように、すなわち、電池とした場合に、電解液中のイオンが前記セパレータ内を通過して充放電を実施できるように、多孔性材料および架橋体の材質、厚み、量等が選択される。

架橋体層の少なくとも一部は、前記多孔性材料の表面に開口した孔の入り口か

ら入り込むように、かつ前記孔から多孔性材料内部への気体の侵入を許容するように形成されるのが好ましい。すなわち、このような構成とすることによって、リチウム二次電池とした場合に電解液に対して高い濡れ性を有し、かつ電解液の侵入を許容する微孔を、セパレータの少なくとも表面近傍に形成させ、この微孔の毛管吸収作用によって電解液をセパレータ内部に容易に吸収させることができる。

よって、前述した構成の電池用セパレータを用いてリチウム二次電池を作製すれば、電解液の量を抑えることができるので、高い液漏れ防止能を有するリチウム二次電池を作製できる。また、電解液がセパレータの内部にまで吸収されるので、イオンの通過経路を確実に確保でき、優れた電池特性を有するリチウム二次電池を作製できる。

架橋体層は、電解液に対して高い濡れ性を示し、また多孔性材料の孔を閉塞しないことが好ましいことから、架橋体層の量は、多孔性材料の重量に対して1重量%～10重量%であることが好ましい。10重量%を超えると、架橋体層によって多孔性材料の孔が閉塞されやすく、正極と負極との間の電気抵抗が高くなることで電池特性が低下する傾向となる。1重量%より少なくなると、電解液に対する濡れ性が不十分であり、電解液が架橋体に吸収されにくい。よって、優れた電池特性を確実に得るためには電解液の量を抑えることができなくなるので、リチウム二次電池の液漏れ防止能を向上させることが難しくなる。このように、優れた電池特性および高い液漏れ防止能のリチウム電池を得るために、架橋体層の量は、多孔性材料の重量に対して1重量%～10重量%であることが好ましく、より好ましくは2重量%～7重量%であり、さらに好ましくは3重量%～5重量%である。

架橋体は、架橋性モノマーの架橋反応によって好適に形成されるが、電解液を確実に吸収できる程度の膨潤性を有し、さらに、多孔性材料を閉塞することなく多孔性材料の内部に確実に浸み込むものが好ましいので、架橋性モノマーの分子量は、170～50,000であることが好ましい。好ましくは200～30,000、さらに好ましくは200～20,000である。

架橋性モノマーの分子量が170より少なくなると、架橋体の架橋密度が高すぎ、電解液に対する濡れ性が不十分となって、電解液が架橋体に吸収されにくい。よって、優れた電池特性を確実に得るためには電解液の量を抑えることができないので、リチウム二次電池の液漏れ防止能を向上させることが難しくなる。

架橋性モノマーの分子量が50,000を超えると、架橋性モノマーの粘度が高すぎるので、架橋性モノマーを多孔性材料の内部に確実に浸み込ませて架橋反応を起こすことによって、多孔性材料の内部に架橋体層を形成することが困難となる。よって、電解液は、セパレータ内部に吸収されにくく、リチウム二次電池に優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを付与することが難しくなる。また、架橋体がフィルム化して微孔を塞ぎやすく、正極と負極との間の電気抵抗が高くなり、これによっても、優れた電池特性のリチウム二次電池が得られにくくなる。

よって、架橋体のフィルム化を確実に防止することによって、優れた電池特性を得るために、架橋性モノマーの分子量は、30,000以下であることがより好ましく、架橋性モノマーの粘度を抑えることによって、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを確実に得るために、架橋性モノマーの分子量は、2,000以下であることがさらに好ましい。

このような架橋性モノマーとしては、不飽和結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマーおよびイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。

不飽和結合を有するモノマーとしては、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、二官能（メタ）アクリレート {エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体のジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート等}、3官能（メタ）アクリレート {トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）

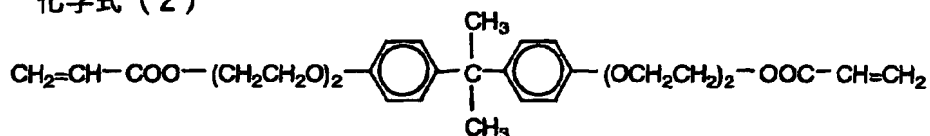
アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ（メタ）アクリレート等}、4官能以上の多官能（メタ）アクリレート {ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジグリセリンヘキサ（メタ）アクリレート等}、下記化学式（1）～（5）で示されるモノマー等が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

(化1)

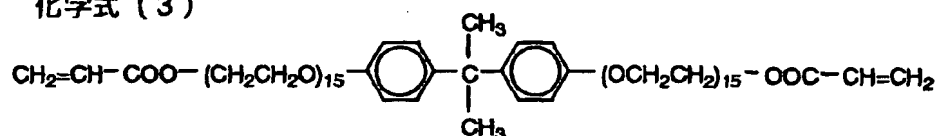
化学式(1)



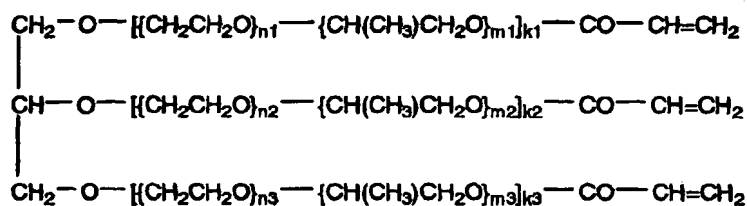
化学式(2)



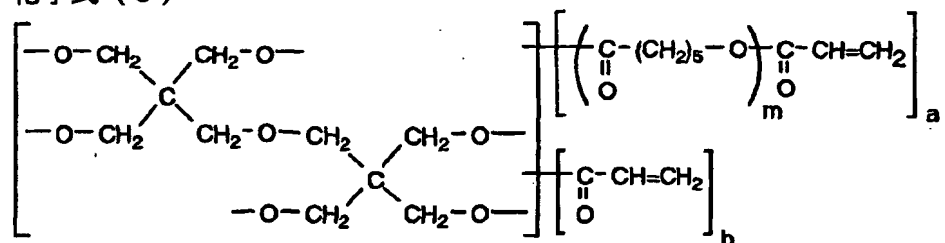
化学式(3)



化学式(4)

(式中、 n_1 、 n_2 、 n_3 、 m_1 、 m_2 、 m_3 、 k_1 、 k_2 、 k_3 は0以上の整数)

化学式(5)

(式中、 m は1以上の整数、 $a+b=6$)

前記例示した二官能以上の不飽和モノマーには、物性調整などの目的で一官能

モノマーを添加することもできる。添加できる一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸 {アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等}、不飽和スルホン酸 {スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等} またはそれらの塩 (Li 塩、Na 塩、K 塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等)、またこれらの不飽和カルボン酸を C 1 ~ C 1 8 の脂肪族または脂環式アルコール、アルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール、ポリアルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール等で部分的にエステル化したもの (メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート、など)、およびアンモニア、1 級または 2 級アミンで部分的にアミド化したもの (マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N, N-ジエチルマレイン酸モノアミドなど)、(メタ) アクリル酸エステル [C 1 ~ C 1 8 の脂肪族 (メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等) アルコールと (メタ) アクリル酸とのエステル、またはアルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール (エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等) およびポリアルキレン (C 2 ~ C 4) グリコール (ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール) と (メタ) アクリル酸とのエステル]; (メタ) アクリルアミドまたは N-置換 (メタ) アクリルアミド [(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド等]; ビニルエステルまたはアリルエステル [酢酸ビニル、酢酸アリル等]; ビニルエーテルまたはアリルエーテル [ブチルビニルエーテル、ドデシルアリルエーテル等]; 不飽和ニトリル化合物 [(メタ) アクリロニトリル、クロトンニトリル等]; 不飽和アルコール [(メタ) アリルアルコール等]; 不飽和アミン [(メタ) アリルアミン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート等]; 複素環含有モノマー [N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン等]; オレフィン系脂肪族炭化水素 [エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、(C 6 ~ C 5 0) α -オレフィン等]; オレフィン系脂環式炭化水素 [シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、ノルボルネン等]; オレフィン系芳香族炭化水素 [スチレン、 α -メチルスチレン、ス

チルベン等]; 不飽和イミド [マレイミド等]; ハロゲン含有モノマー [塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン等] 等が挙げられる。

前記エポキシ基を有する架橋性モノマーの例としては、グリシジルエーテル類 {ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等}、グリシジルエステル類 {ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等}、グリシジリアミン類 {トリグリシジリイソシアヌレート、テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等}、線状脂肪族エポキシイド類 {エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等}、脂環族エポキシイド類 {3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート、3, 4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等} 等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

前記エポキシ樹脂を硬化させるのに使用する硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 {ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ [5, 5] ウンデカン等}、芳香族ポリアミン類 {メタキシレンジアミン、ジアミノフェニルメタン等}、ポリアミド類 {ダイマー酸ポリアミド等}、酸無水物類 {無水フタル酸、テトラヒドロメチル無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸}、フェノール類 {フェノールノボラック等}、ポリメルカプタン {ポリサルファイド等}、第三アミン類 {トリス (ジメチルアミノメチル) フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等}、ルイス酸錯体 {三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等} 等が挙げられる。

前記イソシアネート基を有する架橋性モノマーの例としては、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4 (2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル 4, 4'-ジイソシアネート

、ジアニシジンジイソシアネート、*m*-キシレンジイソシアネート、トリメチルキシレンジイソシアネート、イソフロロジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、*trans*-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

前記イソシアネート基を有するモノマーを架橋する活性水素を有する化合物の例としては、ポリオール類およびポリアミン類〔2官能化合物〔水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等〕、3官能化合物〔グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等〕、4官能化合物〔ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタレンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等〕、5官能化合物〔2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミンなど〕、6官能化合物〔ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等〕、8官能化合物〔スクロース等〕〕、およびポリエーテルポリオール類〔前記ポリオールまたはポリアミンのプロピレンオキサイドおよび/またはエチレンオキサイド付加物〕、ポリエステルポリオール〔前記ポリオールと多塩基酸〔アジピン酸、*o*, *m*, *p*-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸〕との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール〔ポリε-カプロラクトン等〕、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等〕等が挙げられる。

前記イソシアネート基を有するモノマーと活性水素を有する化合物を反応させるための触媒の例としては、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類〔モノアミン類〔N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等〕、環状モノアミン類〔ピリジン、N-メチルモルホリン等〕、ジアミン類〔N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等〕、トリアミン類〔N, N, N', N'-ペンタメチルジエチレントリアミン等〕、ヘキサミン類〔N, N, N', N'-テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタレンジアミン等〕、環状ポリアミン類〔ジアザビシクロオクタン(DABCO)、N, N'-ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)

等} 等、およびそれらの塩類等が挙げられる。

以上のように、架橋体層が、前記架橋性モノマーが重合することによって、ポリマーの骨格が架橋されてなることによって、高温や温度変化の繰返しに対する耐久性に優れるとともに、長期に渡り、前記架橋体層の構造を安定して維持することができる。

また、架橋体には強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を架橋性モノマーに配合して使用することができる。物性調整剤の例としては、無機フィラー類 {酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩}、ポリマー類 {ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレートなど} が挙げられる。これらの物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

以上、架橋体層について説明したが、架橋体層を多孔性としてもよく、リチウム二次電池用セパレータを構成する多孔性材料と前記架橋体層とが、共に微細孔（多孔構造）を有することになる。これにより、充放電時における実際のリチウムイオンの移動度は、前記微細孔に存在する遊離の液体状電解液中のリチウムイオンが支配することになるので、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することができ、リチウム二次電池に極めて優れた電池特性を付与できる。

また、多孔性材料と前記架橋体層とが、共に微細孔（多孔構造）を有することによって、充放電時に発生する偏在した電解液の緩和がスムーズに起こるので、リチウム二次電池とした場合に、サイクル寿命の劣化が生じにくく、長寿命で安定した電池性能を得ることができる。

一方、多孔性でない架橋体層は、同等重量の多孔性の架橋体層と比較して、架橋体層の嵩が高くなりにくいので、多孔性でない架橋体層とすることによって、リチウム二次電池用セパレータ全体としての空隙率を高くでき、電池の内部抵抗を低く設定することができる。

また、架橋体層が多孔性でない場合は、多孔性である場合と比較して、架橋体

層が多孔性材料に緻密に設けられるので、電解液に対する濡れ性が高い。よって、高い濡れ性が得られにくい多孔性材料と電解液との組み合わせにおいては、微細孔（多孔構造）を有さない架橋体層とするのが好適である。

このように、架橋体層を緻密に設けるか、多孔性とするかは、電池に用いる電解液と多孔性材料との組み合わせによって適宜選択することができる。

次に、多孔性材料について詳しく説明する。

多孔性材料の平均孔径は、電極間のショート（短絡）が防止できる程度に小さく、正極と負極との間の電気抵抗が高くなりすぎない程度に大きいのが好ましいことから、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均孔径が $5\mu\text{m}$ を超えると、正極活物質微粒子と負極活物質微粒子との接触による微小短絡が起こりやすく、 $0.01\mu\text{m}$ より少ないと、正極と負極との間の電気抵抗が高くなることによって電池特性が低下する傾向となる。このように、微小短絡を回避するために、多孔性材料の平均孔径は、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.1\mu\text{m}$ である。

多孔性材料は、厚みが $30\mu\text{m}$ 以下のシート状多孔性材料を好適に使用でき、シート状多孔性材料の表面から裏面への透気度は、好ましくは $20\text{秒}/100\text{ml}$ ～ $500\text{秒}/100\text{ml}$ 、より好ましくは $40\text{秒}/100\text{ml}$ ～ $200\text{秒}/100\text{ml}$ 、さらに好ましくは $50\text{秒}/100\text{ml}$ ～ $150\text{秒}/100\text{ml}$ である。透気度が $20\text{秒}/100\text{ml}$ より少ないと正極活物質微粒子と負極活物質微粒子との接触による微小短絡が起こりやすく、 $500\text{秒}/100\text{ml}$ を超えると正極と負極との間の電気抵抗が高くなることで電池特性が低下する傾向となる。

多孔性材料の材質としては、ポリオレフィン類（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）、ポリエステル類（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）、セルロース類などが挙げられる。中でもポリオレフィン類が好ましく、これによって、電解質の溶剤に対する耐性を向上させ、リチウム二次電池に耐久性を付与できる。また、ポリオレフィン類を主成分とする多孔性材料の孔は、高温下で収縮しやすく、リチウム二次電池が高温となった時に、電気遮断効果

が確実に発現され、リチウム二次電池の安全性を向上できるので、この点からも多孔性材料の材質としてポリオレフィン類を採用するのが好ましい。

前記例示した架橋性モノマーを含有し、必要に応じて溶剤および硬化剤が混合されたモノマー液を、前記例示した多孔性物質に含浸、または塗布、もしくはキャストし、加熱、紫外線照射、電子線照射などによりモノマーを架橋させて架橋体層を形成した後、必要に応じて溶剤を乾燥して行うことにより、本発明に係るリチウム二次電池用セパレータを作製できる。

モノマー液に用いる溶剤としては、架橋性モノマーを溶解できる溶剤であれば、これらを制限なく使用でき、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、トルエン、アセトニトリル、ヘキサン等の汎用的に用いられる化学的に安定な溶剤が挙げられる。また、架橋性モノマーによっては水を使用してもよい。

さらに、後に詳述する電解液を構成する溶剤と同種のものを使用できる。電解液を構成する溶剤と同種のものとしては、リチウム二次電池の電解液を構成する溶剤として一般的に使用される化学的に安定な溶剤が挙げられ、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、プロピオラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの溶剤は、単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

ここで、モノマー液が重合（架橋）後において均一なゲル状として存在するようなモノマーと溶剤との組み合わせを選択することによって、微細孔（多孔構造）を有さない架橋体層を好適に作製することができる。

また、架橋体層を多孔性とする場合には、前記モノマー液に用いる溶剤として、前記架橋性モノマーを溶解でき、かつ、重合（架橋）過程において、架橋体に至る途中のマクロマーの溶剤に対する溶解度が低下するような溶剤を選択すれば良い。このような溶剤は、架橋性モノマーの種類等に応じて適宜選択されるが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アセトン、トル

エン、アセトニトリル、ヘキサン等の有機溶剤および精製水から選ばれる単独溶剤または2種以上の混合溶剤、エタノールとジメチルカーボネートとの混合溶剤、トルエンとエタノールとの混合溶剤、ヘキサンとアセトンとの混合溶剤などを好適に挙げることができる。

架橋性モノマーと前記溶剤の組み合わせや、前記混合溶剤を使用する場合には、その混合比を調整することによって、架橋体層の多孔の平均径を所望に調整することができる。

このような溶剤の選択によって前記架橋体層が多孔構造を形成する機構については必ずしも明らかではないが、架橋性モノマーを溶解するモノマー液の均一状態が、重合過程において相分離状態へと移行することによって形成されるものと考えられる。すなわち、多孔構造を有する架橋体層は、架橋構造が形成されると同時に多孔構造が形成されてなるものと推察される。

また、本発明では、多孔性材料に架橋体層を設けるので、前記手法によって、架橋体層の多孔構造を容易に形成できる。すなわち、一般にモノマー液が成膜化する際、基材等の異物の存在は前記膜の多孔質化を促進する。特に前記基材が多孔体であれば、前述の膜の多孔質化はさらに促進されるからである。

前記モノマー液中のモノマー濃度としては、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量%以下である。10重量%を越えると多孔性材料の孔を架橋体層が閉塞しやすく、正極と負極との間の電気抵抗が高くなることによって電池特性が低下する傾向となる。多孔性材料の孔の閉塞を確実に抑え、電気抵抗の増大を確実に抑えるために、モノマー液中のモノマー濃度は、5重量%以下であることがより好ましく、多孔性材料の孔を殆ど塞ぐことなく、また、電解液に対する濡れ性を確実に付与できることから、3重量%以下あることがさらに好ましい。

本発明に係る電池用セパレータは、前記電池用セパレータの透気度が多孔性材料の透気度に対して1.7倍以下であるのが好ましく、より好ましくは1.5倍以下、さらに好ましくは1.3倍以下である。なお、実質的には1.0倍以上で

ある。

電池用セパレータの透気度が多孔性材料の透気度に対して1.7倍を超えると、架橋体層によって多孔性材料の孔がほぼ閉塞されているか、もしくは架橋体層を構成する多孔性架橋体自身が非常に低い透気性しか有していないことになるので、正極と負極との間の電気抵抗が高くなることによって電池の電池特性が低下する傾向となる。

しかしながら、電池用セパレータの透気度が多孔性材料の透気度に対して1.7倍以下であることによって、大部分の電解液は、前記架橋体層に拘束されない状態で存在しており、セパレータ中のスムーズなイオンの通過が実現できることから、正極と負極との間の電気抵抗を低い状態に保つことができ、リチウム二次電池に極めて優れた電池特性を付与できる。

このような電池用セパレータは、例えば、架橋性モノマーの種類を選択する他、モノマー液中のモノマー濃度や、架橋体層が多孔性である場合には、架橋体層の多孔の平均径を調整することにより、好適に作製できる。

本発明に係る電池用発電要素および電池に用いられる正極は、正極活物質を主要構成成分としており、正極活物質としてはリチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物が好適に挙げられる。前記酸化物は、リチウムを含む複合酸化物であることが好ましく、例えば LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 LiV_2O_6 等が挙げられる。酸化物は、平均粒径が1~40ミクロン程度の粉末であることが好ましい。

本発明に係る電池用発電要素および電池に用いられる負極は、負極活物質を主要構成成分としており、負極活物質としては、炭素系材料（メソフェーズカーボンマイクロビーズ、天然または人造黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維など）、金属リチウム、リチウム合金などが挙げられる。

以上、正極活物質および負極活物質について詳述したが、正極および負極は、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤および結着剤を構成成分として作製されるのが好ましい。

導電剤としては、電池特性に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定

されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛，鱗片状黒鉛，土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカー、炭素繊維、金属（銅，ニッケル，アルミニウム，銀，金等）粉、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種またはそれらの混合物として含ませることができる。

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2重量%～30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾式、あるいは湿式で混合することが可能である。

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン，ポリフッ化ビニリデン，ポリエチレン，ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー（EPDM）、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム（SBR）、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類の様にリチウムと反応する官能基を有する結着剤は、例えばメチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1～50重量%が好ましく、特に2～30重量%が好ましい。

正極活物質または負極活物質、導電剤および結着剤をトルエン等の有機溶剤下で混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極および負極を好適に作製できる。

本発明に係る電池用発電要素は、電池用セパレータと、正極と、負極とから少なくとも構成されており、その実施の形態としては、前記例示した正極と負極とが、前記詳述した電池用セパレータを介して密着した構成を例示できる。また、例えばコイン型電池を作製する場合のように、正極，負極，セパレータが、正極収納部，負極収納部，セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部に

それぞれ独立して収納された場合においても、正極、負極、セパレータよりなる集合体は、本発明に係る電池用発電要素の一実施の形態である。

なお、電池用発電要素とした時に、正極が正極用集電体に密着し、負極が負極用集電体に密着するように構成されるのが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については表面を酸化処理することも可能である。

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされた物、ラス体、多孔質体、発砲体、繊維群の形成体等が用いられる。厚みの限定は特にないが、1～500 μ mのものが用いられる。これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、およびそれらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが0.2 μ mRa以上の箔であることが好ましく、これにより正極および負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

よって、電池用発電要素の前記構成によれば、本発明に係る電池用セパレータを使用して電池用発電要素を作製するので、高い液漏れ防止能と優れた電池特性とを兼ね備える電池を作製可能な電池用発電要素とすることができる。

本発明に係る電池は、電池用セパレータと、正極と、負極と、電解質塩を含有する電解液とから少なくとも構成される。

電解質塩としては、一般に使用される広電位領域において安定であるリチウム

塩を単独もしくは併用して用いることができる。リチウム塩の例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 等が挙げられる。これらのうち安全性の高い点で LiBF_4 および LiPF_6 が好ましい。また、 LiBF_4 は、他の含フッ素系リチウム塩と比較して、電解中に存在する水分との反応性が低いので、電極や外装材の腐食を引き起こすフッ酸発生が少なく、耐久性に優れたリチウム二次電池を作製できるので、さらに好ましい。

電解液を構成する溶剤としては、例えばラクトン類 { γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等}、環状炭酸エステル類 {エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等}、鎖状炭酸エステル類 {ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等}、鎖状エステル類 {酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル等}、環状エーテル類 {テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン等}、鎖状エーテル類 {1,2-ジメトキシエタン、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、重合度3以上のポリエチレングリコールジ(C1~C4)アルキルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(C1~C4)アルキルエーテル等}、オキサゾリジノン類 {N-メチルオキサゾリジノン等}、イミダゾリン類 {N, N'-ジメチルイミダゾリン等}、スルフォラン類 {スルフォラン、2-メチルスルフォラン等}、ニトリル類 {アセトニトリル等}、スルフォキシド類 {ジメチルスルフォキシド等}、アミド類 {N, N-ジメチルホルムアミド等}、ピロリドン類 {N-メチルピロリドン等}等が挙げられる。これらの有機溶剤は、必要に応じて単独もしくは2種以上を併用して用いることができる。これらの有機溶剤のうち、誘電率が高く、蒸気圧が低く、引火性の低い点で、 γ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネートが好ましい。特に、電解質として LiBF_4 を採用した場合に、 γ -ブチロラクトン含有率30重量%以上の溶剤を使用して電解液とすることによって、高率放電容量に優れたリチウム二次電池とできることから、 γ -ブチロラクトンを30重量%以上含有させた溶剤が好ましい。

本発明の電池に使用する電解液中の電解質濃度は、1モル／リットル～5モル／リットルであることが好ましい。このように、電解質塩の前記電解液に対する濃度が、1モル／リットル以上となれば、高いイオン伝導度を確実に確保できる量のイオン源が存在するので、特に、電池特性に優れたリチウム二次電池とできる。また、電解質塩の前記電解液に対する濃度が、5モル／リットル以下となれば、低温においても電解質塩が析出しにくいので、特に、高い低温特性を有するリチウム二次電池とできる。より好ましくは1モル／リットル～3モル／リットルであり、低温における電解質塩の析出をさらに確実に防止できる。さらに好ましくは1.5モル／リットル～2.5モル／リットルであり、電解質濃度が、この範囲内にあれば、電解液は高い表面張力を有するので、電解液がより確実に多孔性材料に保持される。よって、リチウム二次電池に優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを確実に付与できる。

本発明に係る電池は、例えば、電池用発電要素を、外装材からなる電池用パッケージの内に入れ、次いで電池用パッケージの内に電解液を注液し、最終的に封止することによって得られる。また、前記したように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで外装材からなる電池用パッケージ内に電解液を注液し、最終的に封止することによって得られても良い。

外装材としては、金属よりも軽く、また、薄型形状に容易に成形できる金属樹脂複合材料が好ましく、例えば公知のアルミラミネートフィルムを例示できる。これによって、電池の小型軽量化が可能である。

以上の実施形態で説明したように、本発明に係る電池用セパレータ、電池用発電要素および電池は、それぞれ、リチウム二次電池用セパレータ、リチウム二次電池用発電要素およびリチウム二次電池を例に挙げて説明したが、本発明セパレータは、リチウム二次電池用に限られるものではなく、例えば、アルカリ電池、鉛電池などの電解液の溶剤として水を含有する水系の電池等の他の種類の電池にも適用できる。

＜実施例＞

以下、実施例ならびに比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、これらは本発明を何ら限定するものではない。

実施例のリチウム二次電池 100 は、第 1 図に示すように、正極集電体 5 に対して密着する正極 3 と負極集電体 6 に対して密着する負極 4 とがリチウム二次電池用セパレータ 10 を介して積層された構造のリチウム二次電池用発電要素 20、電解液 8 および外装材 7 から構成されている。以下に、上記構成のリチウム電池の製造方法を説明する。

実施例のリチウム二次電池 100 に使用されるリチウム二次電池用セパレータ 10 は以下のようにして作製した。以下、電子顕微鏡は、日本電子社製の T-2000 を使用し、透気度は、JIS P-8117 にしたがって測定した。

「リチウム二次電池用セパレータ (A) の作製」

まず、モノマー溶液として前記化学式 (1) で示される構造を持つ 2 官能アクリレートモノマーを 3 重量パーセント溶解するエタノール溶液を作製し、多孔性材料であるポリエチレン微孔膜 (平均孔径 0.1 ミクロン、開孔率 50%、厚さ 23 ミクロン、重量 12.52 g/m^2 、透気度 89 秒/100 ml) に塗布した後、電子線照射によりモノマーを架橋させて架橋体層を形成し、温度 60℃ で 5 分間乾燥することによって、リチウム二次電池用セパレータ (A) を得た。このリチウム二次電池用セパレータ (A) は、厚さ 24 ミクロン、重量 13.04 g/m^2 、透気度 103 秒/100 ml であり、架橋体層の重量は、多孔性材料の重量に対して約 4 重量%、架橋体層の厚さは約 1 ミクロンで、多孔性材料の孔がほぼそのまま維持されているものであった。この結果、リチウム二次電池用セパレータ (A) の透気度は、ポリエチレン微孔膜のみの透気度に対して 1.16 倍となった。また、電子顕微鏡で架橋体層を観察したところ、微細孔 (多孔構造) は確認されなかった。

「リチウム二次電池用セパレータ (B) の作製」

モノマー溶液を、前記化学式 (1) で示される構造を持つ 2 官能アクリレート

モノマーを3重量パーセント、エタノールを73重量パーセント、精製水を24重量パーセント混合したものとした以外は、前記「リチウム二次電池用セパレータ(A)の作製」の同様の手法によりリチウム二次電池用セパレータ(B)作製した。

このリチウム二次電池用セパレータ(B)は、厚さ24ミクロン、重量13.04 g/m²、透気度115秒/100mlであり、架橋体層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約1ミクロンで、架橋体層には平均孔径0.05ミクロンの多孔構造が形成されており、かつ、多孔性材料の孔がほぼそのまま維持されているものであった(電子顕微鏡で確認)。この結果、リチウム二次電池用セパレータ(B)の透気度は、ポリエチレン微孔膜のみの透気度に対して1.3倍となった。

「リチウム二次電池用セパレータ(C)の作製」

モノマー溶液を、前記化学式(1)で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを15重量パーセント、エタノールを65重量パーセント、精製水を20重量パーセント混合したものとした以外は、前記「リチウム二次電池用セパレータ(A)の作製」の同様の手法によりリチウム二次電池用セパレータ(C)作製した。

このリチウム二次電池用セパレータ(C)は、厚さ25ミクロン、重量16.50 g/m²、透気度174秒/100mlであり、架橋体層の重量は、多孔性材料の重量に対して約4重量%、架橋体層の厚さは約1.5ミクロンで、架橋体層には平均孔径0.03ミクロンの多孔構造が形成されており、多孔性材料の孔が半ば閉塞されているものであった(電子顕微鏡で確認)。この結果、リチウム二次電池用セパレータ(C)の透気度は、ポリエチレン微孔膜のみの透気度に対して1.95倍であった。

以上のようにして作製したリチウム二次電池用セパレータ(A), (B), (C), (D), (E)の電解液に対する濡れ性を確認するため、リチウム二次電池用セパレータ(A), (B), (C), (D), (E)を、エチレンカーボネート/γ-ブチロ

ラクトン／プロピレンカーボネートの体積比 4 : 3 : 3 の混合溶剤に LiBF_4 が 2 モル／リットルの濃度で溶解された電解液中に浸した。

なお、上記組成の電解液は、誘電率が高く、蒸気圧が低く、引火性の低い溶剤から構成されているので、リチウム二次電池に電池特性を付与できるだけでなく、高温時においても、リチウム二次電池の外装材の膨らみや、液漏れ等の不具合を引き起こしにくい電解液である。

一方、架橋体層を有しない以外はリチウム二次電池用セパレータ (A) と同様の材質であるポリエチレン微孔膜を電解液中に浸したところ、1 時間の経過した後もこの電解液に濡れず、白色不透明のまま電解液上に浮遊した状態であった。

よって、架橋体層を有しないポリエチレン微孔膜と前記組成の電解液とを組み合わせることでリチウム二次電池を作製することはできなかった。

「正極、負極の作製」

次に、実施例のリチウム二次電池 100 に使用される正極、負極は、以下のようにして作製した。

正極活物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤であるアセチレンブラック (90 重量部) と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン (5 重量部) と、N-メチル-2-ピロリドン (5 重量部) との混合溶液を正極集電体 5 であるアルミ箔上に塗布した後、乾燥した。合剤厚みが 0.1 mm となるように乾燥物をプレスすることにより、正極集電体 5 に対して密着する正極 3 のシート状物を作製した。また、負極活物質としてカーボンを用い、負極集電体 6 として銅箔を用いる以外は、前記正極集電体 5 に対して密着する正極 3 と同様の方法によって、負極集電体 6 に対して密着する負極 4 のシート状物を作製した。

「リチウム二次電池用発電要素およびリチウム二次電池の作製」

(実施例 1)

以上のようにして作製した正極 3 のシート状物と負極 4 のシート状物とを、正

極3と負極4とが対向するように、リチウム二次電池用セパレータ(A)10を介して積層させることによって、正極集電体5および負極集電体6に対して密着するリチウム二次電池用発電要素20を作製した。このような構成のリチウム二次電池用発電要素20を、3方シールしたアルミラミネートフィルムからなる電池用パッケージバックに入れ、引き続き、エチレンカーボネート/γ-ブチロラクトン/プロピレンカーボネートの体積比4:3:3の混合溶剤に LiBF_4 が2モル/リットルの濃度で溶解された電解液2.2gを注入した後、真空シールを行うことにより、外装材7としてアルミラミネートフィルムを使用した実施例1のリチウム二次電池100を作製した。同様の手順によって、実施例1のリチウム二次電池を計100個作製した。

(実施例2)

前記リチウム二次電池用セパレータ(A)をリチウム二次電池用セパレータ(B)に代えた以外は、前記(実施例1)と同様の方法により、実施例2のリチウム二次電池を計100個作製した。

(比較例1)

セパレータとして、ポリエチレンテレフタレートの不織布上にPVdFの微孔膜が形成されたものを使用し、電解液量を2.6gとした以外は、実施例1と同様の方法により、比較例1のリチウム二次電池を作製した。同様の手順によって、比較例1のリチウム二次電池を計100個作製した。

(比較例2)

電解質塩である LiBF_4 2モルが溶剤であるγ-ブチロラクトン1リットルに溶解された電解液に、前記化学式(4)で示される構造を持つ2官能アクリレートモノマーを、前記電解液1kgに対して2官能アクリレートモノマー240gの重量比率で混合し、この混合液を正極上に塗布した後、電子線照射によりモノマーを重合させてポリマーを形成させ、ゲル状の電解質とした。このゲル電解質層を有する正極と、事前に電解液を真空含浸した負極を積層した発電要素を、

前記（実施例 1）と同様に真空シールすることによって、比較例 2 のリチウム二次電池を作製した。同様の手順によって、比較例 2 のリチウム二次電池を計 100 個作製した。

（参考例）

前記リチウム二次電池用セパレータ（A）をリチウム二次電池用セパレータ（C）に代えた以外は、前記（実施例 1）の同様の方法により、参考例のリチウム二次電池を計 100 個作製した。

以上のようにして作製した実施例 1、実施例 2、比較例 1、比較例 2 および参考例のリチウム二次電池の電気特性を以下の評価項目 A～F によって比較した。結果を表 1 に示す。

A：25℃において、カットオフ電圧を 2.7 V とし、5 時間率放電させた際の放電容量

B：25℃において、カットオフ電圧を 2.7 V とし、0.5 時間率放電させた際の放電容量

C：25℃において、カットオフ電圧を 2.7 V とし、0.33 時間率放電させた際の放電容量

D：-20℃において、カットオフ電圧を 2.7 V とし、5 時間率放電させた際の放電容量

E：リチウム二次電池作製後にショートしていた電池数の作製数に対する百分率

F：4.2 V に充電した電池の外装の一片を切開し、300 kg の加重下によって正極と負極との間をショートさせ、15 分後に浸みだした電解液を濾紙で採取することによって測定した漏液量

（表 1）

表 1

リチウム 二次電池	A	B	C	D	E	F
	25℃ 5 時間率 放電容量 (mAh)	25℃ 0.5 時間率 放電容量 (mAh)	25℃ 0.33 時間率 放電容量 (mAh)	-20℃ 5 時間率 放電容量 (mAh)	ショート 発生率 (%)	漏液試験 300kg 加重 漏液量 (mg)
実施例 1	499	447	420	349	0	10
実施例 2	500	449	430	354	0	10
比較例 1	440	347	239	242	3	50
比較例 2	440	320	207	251	5	40
参考例	429	319	133	100	0	8

表 1 に示した結果から明らかなように、実施例 1 および実施例 2 のリチウム二次電池は比較例 1 および比較例 2 のリチウム二次電池と比較して放電容量が大きく（評価項目 A～C の結果参照）、特に短時間での放電容量が大きい（評価項目 B、C の結果参照）。また、実施例 1 および実施例 2 のリチウム二次電池は、低温での放電容量にも優れた結果を示した（評価項目 D の結果参照）。特に、実施例 2 のリチウム二次電池は、放電容量（評価項目 A～D）に関して、極めて優れた結果を示した。さらに、実施例 1 および実施例 2 のリチウム二次電池は、電池作製後にショートしたものがなかった（評価項目 E の結果参照）。加えて、実施例 1 および実施例 2 のリチウム二次電池は、外装材として、軽量かつ薄型のアルミラミネートフィルムを使用しているにもかかわらず、加重下での漏液量も少なく、高い液漏れ防止能を示した（評価項目 F の結果参照）。

これに対して、比較例 1 のリチウム二次電池は、セパレータの微孔が、PVD F の膨潤によって閉塞されることにより引き起こされたと推察される放電容量の低下が確認された（評価項目 A～D の結果参照）。また、比較例 1 のリチウム二次電池のうち、数個の電池には、電池作製時にショートの発生がみられた（評価項目 E の結果参照）。さらに、加重下での漏液量も、実施例 1 のリチウム二次電池と比較して 5 倍程度も多い値を示した（評価項目 F の結果参照）。

また、比較例 2 のリチウム二次電池は、放電容量が小さく（評価項目 A～D の結果参照）、ショートが発生した電池も数個あり（評価項目 E の結果参照）、加重下での漏液量も実施例 1 のリチウム二次電池と比較して数倍も多い値を示した（評価項目 F の結果参照）。

なお、ポリエチレン微孔膜のみの透気度に対して 1.95 倍（> 1.7 倍）の透気度を有するリチウム二次電池用セパレータ（C）を使用して作製した参考例のリチウム二次電池は、評価項目 E および F においては、優れた結果を示したものの、放電容量（評価項目 A～D）に関しては不十分な結果となった。

以上の結果より、本発明の実施例 1 および実施例 2 のリチウム二次電池は、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備え、ショートを確実に防止できるリチウム二次電池であることが確認された。

<産業上の利用可能性>

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第 1 項に記載したように、多孔性材料に架橋体層が形成されてなり、かつ透気性を有しているので、電解液中のイオンが前記セパレータ内を通過して充放電が可能であるだけでなく、さらに、電解液に対して架橋体層が高い濡れ性を示すので、電解液をセパレータに吸収させやすくすることができる。よって、電解液の量を抑えることができ、高い液漏れ防止能を有する電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。また前述のように、電解液がセパレータの内部にまで吸収されるので、イオンの通過経路を確実に確保でき、優れた電池特性を有する電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第 2 項に記載したように、電池とした場合に電解液に対して高い濡れ性を有し、かつ電解液の侵入を許容する微孔が、セパレータの少なくとも表面近傍に形成されるので、前記微孔の毛管吸収作用によって電解液を極めて吸収しやすいセパレータとすることができる。よって、特に、優れた電池特性を有する電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第3項に記載したように、多孔性材料の孔の平均孔径が $0.01\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ であるので、電池とした場合に、正極と負極との間の電気抵抗が高すぎず、かつ正極と負極とが接触しにくい。よって、特に、優れた電池特性を有し、電極間のショートを確実に防止できる電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第4項に記載したように、架橋体層が、分子量が $170\sim 50,000$ の範囲である架橋性モノマーを用いて形成されているので、電池とした場合に、電解液を架橋体層に確実に吸収させることができ、かつ、架橋体層を多孔性材料の内部に確実に形成させることによって、電解液をセパレータ内部に確実に吸収させることができる。よって、特に、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第5項に記載したように、架橋性モノマーが、不飽和結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマーおよびイソシアネート基を有するモノマーの少なくとも一種であるので、公知の架橋方法によって容易に製造できる電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第6項に記載したように、多孔性材料が、ポリオレフィンの主成分とすることを特徴としているので、電池とした場合に、電解質の溶剤に対する耐性が高く、また、高温時に電気遮断効果が確実に発現される。よって、特に、耐久性および安全性に優れた電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第7項に記載したように、前記架橋体層が、多孔性であることを特徴としており、特に、リチウム二次電池である場合には、充放電時における実際のリチウムイオンの移動度は、前記微

細孔に存在する遊離の液体状電解液中のリチウムイオンが支配することになるので、リチウムイオンのスムーズな移動を実現することができ、リチウム二次電池に極めて優れた電池特性を付与できる。よって、特に、優れた電池特性を有する電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

また、微細孔内に存在する遊離の液体状電解液は架橋体に拘束されず、偏在した電解液の緩和がスムーズに起こるので、長寿命で安定した電池性能を有する電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用セパレータによれば、請求の範囲第 8 項に記載したように、前記電池用セパレータの透気度が前記多孔性材料の透気度に対して 1.7 倍以下であることを特徴としている。このような電池用セパレータを使用して電池とすれば、大部分の電解液は、前記架橋体層に拘束されない状態で存在しており、セパレータ中のスムーズなイオンの通過が実現できることから、正極と負極との間の電気抵抗を低い状態に保つことができ、電池に極めて優れた電池特性を付与できる。よって、特に、優れた電池特性を有する電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池用発電要素によれば、請求の範囲第 9 項に記載したように、本発明に係る電池用セパレータと、正極と、負極とから少なくとも構成されているので、高い液漏れ防止能と優れた電池特性とを兼ね備える電池を作製可能な電池用発電要素を提供できる。

本発明に係る電池によれば、請求の範囲第 10 項に記載したように、本発明に係る電池用セパレータと、正極と、負極と、電解質塩を含有する電解液とから少なくとも構成されているので、高い液漏れ防止能と優れた電池特性とを兼ね備える電池を提供できる。

本発明に係る電池によれば、請求の範囲第 11 項に記載したように、薄型形状に容易に成形できる金属樹脂複合材料を外装材としているので、小型軽量であり

ながら、優れた電池特性と高い液漏れ防止能とを兼ね備える電池を作製可能な電池用セパレータを提供できる。

本発明に係る電池によれば、請求の範囲第12項に記載したように、電解質塩が、 LiBF_4 であるので、電極や外装材の腐食を引き起こすフッ酸発生が少ない。よって、特に、耐久性に優れた電池を提供できる。

本発明に係る電池によれば、請求の範囲第13項に記載したように、電解液が、溶剤としてγ-ブチロラクトンを含有し、γ-ブチロラクトンの溶剤に対する含有率が、30重量%以上であるので、特に、高率放電容量に優れた電池を提供できる。

本発明に係る電池によれば、請求の範囲第14項に記載したように、電解質塩の電解液に対する濃度が、1モル/リットル～5モル/リットルであるので、導電率を確実に確保できる量のイオン源が存在するだけでなく、低温においても電解質塩が析出しにくい。よって、特に、電池特性および低温特性に優れた電池を提供できる。

請 求 の 範 囲

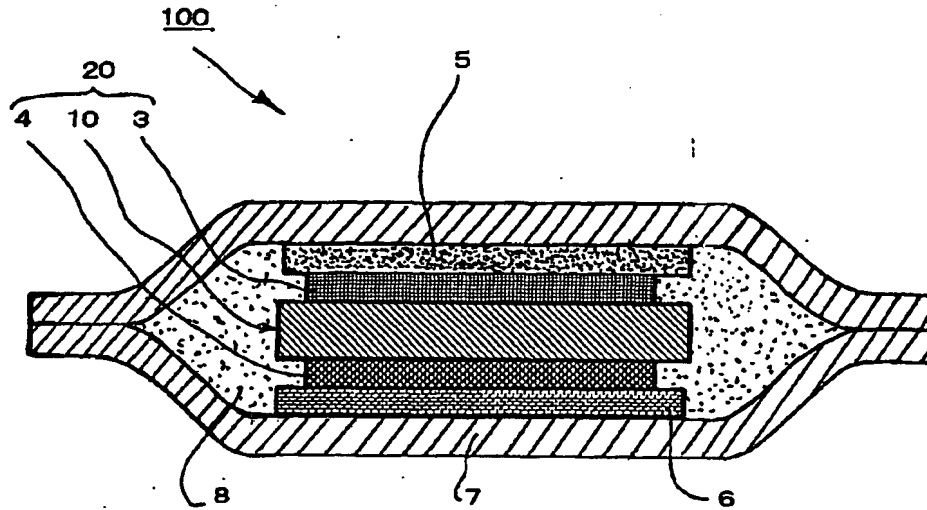
1. 多孔性材料に架橋体層が形成されてなり、かつ透気性を有する電池用セパレータ。
2. 前記架橋体層の少なくとも一部が、前記多孔性材料の表面に開口した孔の入り口から入り込むように、かつ前記孔から多孔性材料内部への気体の侵入を許容するように形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の電池用セパレータ。
3. 前記多孔性材料の孔の平均孔径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の電池用セパレータ。
4. 前記架橋体層が、分子量が $170\sim 50,000$ の範囲である架橋性モノマーを用いて形成されたことを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の電池用セパレータ。
5. 前記架橋性モノマーが、不飽和結合を有するモノマー、エポキシ基を有するモノマーおよびイソシアネート基を有するモノマーの少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第4項に記載の電池用セパレータ。
6. 前記多孔性材料が、ポリオレフィン類を主成分とすることを特徴とする請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の電池用セパレータ。
7. 前記架橋体層が、多孔性であることを特徴とする請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の電池用セパレータ。
8. 前記電池用セパレータの透気度が、前記多孔性材料の透気度に対して1.7倍以下であることを特徴とする請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載の電池用セパレータ。
9. 請求の範囲第1項～第8項のいずれかに記載の電池用セパレータと、正極と、負極とから少なくとも構成された電池用発電要素。
10. 請求の範囲第1項～第9項のいずれかに記載の電池用セパレータと、正極と、負極と、電解質塩を含有する電解液とから少なくとも構成された電池。
11. 金属樹脂複合材料を外装材とすることを特徴とする請求の範囲第10項に記載の電池。

12. 前記電解質塩が、 LiBF_4 であることを特徴とする請求の範囲第10項または第11項に記載の電池。

13. 前記電解液が、溶剤として γ-ブチロラクトンを含有し、前記 γ-ブチロラクトンの前記溶剤に対する含有率が、30重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第10項～第12項のいずれかに記載の電池。

14. 前記電解質塩の前記電解液に対する濃度が、1モル/リットル～5モル/リットルであることを特徴とする請求の範囲第10項～第13項のいずれかに記載の電池。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02179

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M 2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M 2/14-2/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 3-245457, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 01 November, 1991 (01.11.91),	1-3, 6, 7
Y	page 1, lower left column, lines 5 to 10; page 2, upper right column, lines 9 to 17; page 3, upper right column, lines 2 to 4 (Family: none)	9-14
Y	JP, 10-3897, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 January, 1998 (06.01.98), Par. Nos. [0028], [0029], [0032] (Family: none)	9-14
X	JP, 2000-80197, A (Nitto Denko Corporation), 21 March, 2000 (21.03.00), Claims 1 to 4; Par. Nos. [0011], [0012], [0015], [0045]; table 1 (Family: none)	1-8 9-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 June, 2001 (11.06.01)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2001 (19.06.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M 2/16		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H01M 2/14-2/18、10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1994-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
WPI/L		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-245457, A (旭化成工業株式会社), 1.11月.1991 (01.11.91), 第1頁左下欄第5~10行, 第2頁右上欄第9~17行, 第3頁右上欄第2~4行, (ファミリーなし)	1-3, 6, 7
Y		9-14
Y	JP, 10-3897, A (旭化成工業株式会社), 6.1月.1998 (06.01.98), 【0028】, 【0029】, 【0032】 段落, (ファミリーなし)	9-14
X	JP, 2000-80197, A (日東電工株式会社), 21.3月.2000 (21.03.00), 【請求項1】 ~ 【請求項4】, 【001	1-8 9-14
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		
の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	11.06.01	国際調査報告の発送日 19.06.01
国際調査機関の名称及びあて先	日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三宅正之
		4X 8939 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	1], [0012], [0015], [0045], [表1], (ファミリーなし)	